



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q80754

Kesahiro KOIKE

Appln. No.: 10/809,419

Group Art Unit: Not Yet Assigned

Confirmation No.: Not Yet Assigned

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: March 26, 2004

For: METHOD OF PRODUCING A GLASS SUBSTRATE FOR A MASK BLANK AND
METHOD OF PRODUCING A MASK BLANK

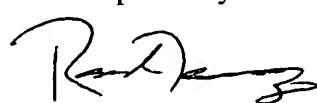
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

 ^{REG. NO.}
47,125
Alan J. Kasper
Registration No. 25,426

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER

Enclosures: Japan 2003-087798

Date: April 29, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月27日
Date of Application:

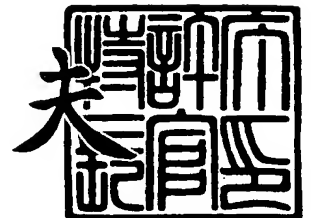
出願番号 特願2003-087798
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-087798]

出願人 HOYA株式会社
Applicant(s):

2004年 3月25日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3024707

【書類名】 特許願

【整理番号】 HOY1505A

【提出日】 平成15年 3月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 H O Y A 株式会社
内

【氏名】 小池 今朝広

【特許出願人】

【識別番号】 000113263

【氏名又は名称】 H O Y A 株式会社

【代理人】

【識別番号】 100086759

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 マスクブランク用ガラス基板の製造方法、及びマスクブランクスの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 マスクブランク用ガラス基板表面の凹凸形状を測定する凹凸形状測定工程と、

前記凹凸形状測定工程で得られた測定結果にもとづいて、前記ガラス基板表面に存在する凸部位の凸度を特定するとともに、この凸度に応じた加工条件で前記凸部位に局所加工を施すことにより、前記ガラス基板表面の平坦度を所定の基準値以下に制御する平坦度制御工程と、

前記平坦度制御工程の後、前記局所加工が施された前記ガラス基板表面を研磨する研磨工程と、

を有するマスクブランク用ガラス基板の製造方法において、

前記平坦度制御工程の後で、かつ、前記研磨工程の前に、前記局所加工が施された前記ガラス基板表面に、酸処理を施すことを特徴とするマスクブランク用ガラス基板の製造方法。

【請求項 2】 前記局所加工が、プラズマエッチング又はガスクラスタライオンビームによって行われることを特徴とする請求項 1 記載のマスクブランク用ガラス基板の製造方法。

【請求項 3】 前記酸処理で使用する酸が、ケイフッ酸及び／又はフッ酸であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のマスクブランク用ガラス基板の製造方法。

【請求項 4】 前記酸処理で使用する酸が、硫酸であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のマスクブランク用ガラス基板の製造方法。

【請求項 5】 前記酸処理の後、酸処理が施された前記ガラス基板表面にアルカリ処理を施すことを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のマスクブランク用ガラス基板の製造方法。

【請求項 6】 前記基準値が、 $0.25\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載のマスクブランク用ガラス基板の製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載されるマスクブランク用ガラス基板の製造方法によって得られたマスクブランク用ガラス基板上に、被転写パターンとなる薄膜を形成することを特徴とするマスクブランクの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、マスクブランク用ガラス基板の製造方法、及びマスクブランクの製造方法に関し、特に、F2（波長：157nm）、EUV（波長：13nm）などの超短波長域の光を露光光源として用いるマスクブランク用ガラス基板の製造方法、及びマスクブランクの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年における超LSIデバイスの高密度化や高精度化に伴い、マスクブランク用ガラス基板に要求される基板表面の微細化傾向は年々厳しくなる状況にある。特に、露光光源の波長が短くなるにしたがって、基板表面の形状精度（平坦性）や品質（欠陥サイズ）に対する要求が厳しくなっており、きわめて平坦度が高く、かつ、微小欠陥がないマスクブランク用ガラス基板が求められている。

【0003】

例えば、露光光源がF2の場合は、要求されるガラス基板の平坦度が0.25 μ m以下、要求される欠陥サイズが0.07 μ m以下であり、さらにEUVの場合は、要求されるガラス基板の平坦度が0.05 μ m以下、要求される欠陥サイズが0.05 μ m以下となっている。

【0004】

従来、マスクブランク用ガラス基板の製造に際し、表面粗さを低減するための精密研磨方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。

特許文献1に示される精密研磨方法は、基板表面を、酸化セリウムを主材とする研磨剤を用いて研磨した後、コロイダルシリカを用いて仕上げ研磨するものである。このような研磨方法でガラス基板を研磨する場合は、通常、複数のガラス

基板をセットし、その両面を同時に研磨するバッチ式の両面研磨機が使用されている。

【0005】

ところで、上記の精密研磨方法によれば、理論上、研磨砥粒の平均粒径を小さくすることにより、要求平滑度を達成することが可能であるが、実際は、ガラス基板を保持するキャリア、ガラス基板を挟む定盤、キャリアを動かす遊星歯車機構などの機械的な精度に影響を受けるため、安定して得られるガラス基板の平坦度は $0.5\mu\text{m}$ 程度が限界であった。

【0006】

そこで、近年においては、プラズマエッチングやガスクラスタージェットによる局所加工を用いたガラス基板の平坦化方法が提案されている（例えば、特許文献1、2参照。）。

特許文献2、3に示される平坦化方法は、ガラス基板表面の凹凸形状を測定するとともに、凸部位の凸度に応じた加工条件（プラズマエッチング量、ガスクラスタージェット量など）で凸部位に局所加工を施すことにより、ガラス基板表面を平坦化するというものである。

【0007】

【特許文献1】

特開昭64-40267号公報（第2頁）

【特許文献2】

特開2002-316835号公報（第3頁）

【特許文献3】

特開平8-293483号公報（第3頁、第1図）

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、プラズマエッチングやガスクラスタージェットによる局所加工でガラス基板表面の平坦度を調整した場合、これらの局所加工後、ガラス基板表面に面荒れが生じたり、加工変質層が生じるため、局所加工後に、面荒れの改善や加工変質層の除去を目的として、短時間の研磨を行うことが必要となる。

【0009】

しかしながら、局所加工により生じたガラス基板の加工片や反応生成物が、ガラス基板表面に残留したまま研磨することにより、ガラス基板表面に深さが数 nm～数十 nm の微細な欠陥が生じ、表面平均粗さ R_a が 0.2 nm 以下のガラス基板を得られないという問題が発生した。

【0010】

本発明は、上記の事情にかんがみなされたものであり、局所加工が施されたガラス基板表面を、局所加工による面荒れの改善や加工変質層の除去を目的として研磨するにあたり、この研磨工程の前に、ガラス基板表面の平坦度を維持しつつ、ガラス基板の加工片や反応生成物を除去することにより、研磨工程における表面欠陥の発生を防止するとともに、表面粗さを低減させることができるマスクブランク用ガラス基板の製造方法、及びマスクブランクの製造方法を提供することを目的としている。

【0011】**【課題を解決するための手段】**

上記目的を達成するため本発明におけるマスクブランク用ガラス基板の製造方法は、マスクブランク用ガラス基板表面の凹凸形状を測定する凹凸形状測定工程と、前記凹凸形状測定工程で得られた測定結果にもとづいて、前記ガラス基板表面に存在する凸部位の凸度を特定するとともに、この凸度に応じた加工条件で前記凸部位に局所加工を施すことにより、前記ガラス基板表面の平坦度を所定の基準値以下に制御する平坦度制御工程と、前記平坦度制御工程の後、前記局所加工が施された前記ガラス基板表面を研磨する研磨工程と、を有するマスクブランク用ガラス基板の製造方法において、前記平坦度制御工程の後で、かつ、前記研磨工程の前に、前記局所加工が施された前記ガラス基板表面に、酸処理を施す方法としてある。

【0012】

マスクブランク用ガラス基板の製造方法をこのような方法にすれば、局所加工によってガラス基板表面の平坦度を制御した後、局所加工によって生じた面荒れの改善や、加工変質層を除去するための研磨工程を行うにあたり、この研磨工

程の前に、ガラス基板表面に酸処理を施すことにより、ガラス基板表面の平坦度を維持しつつ、ガラス基板表面に残留したガラス基板の加工片、反応生成物、加工変質層などが除去される。これにより、研磨工程における表面欠陥の発生を防止できるだけでなく、表面粗さも低減させることができる。

【0013】

また、本発明におけるマスクブランク用ガラス基板の製造方法は、前記局所加工が、プラズマエッチング又はガスクラスタイオンビームによって行われる方法としてある。

マスクブランク用ガラス基板の製造方法をこのような方法にすれば、ガラス基板表面における凸部位の凸度に応じて、イオンビームの移動速度やプラズマ発生筐体の移動速度を制御することにより、ガラス基板表面の凸部位に適正な局所加工を施し、平坦度を所定の基準値以下に制御することができる。

また、ガラス基板表面における凸部位の凸度に応じて、イオンビーム強度やプラズマ強度を制御するようにしてもよい。

【0014】

また、本発明におけるマスクブランク用ガラス基板の製造方法は、前記酸処理で使用する酸が、ケイフッ酸及び／又はフッ酸としてある。

マスクブランク用ガラス基板の製造方法をこのような方法にすれば、局所加工で発生した加工変質層や反応生成物を効果的に除去することができる。この場合、ケイフッ酸やフッ酸を単独で使用するほか、ケイフッ酸とフッ酸の混合酸を使用してもよい。

【0015】

また、本発明におけるマスクブランク用ガラス基板の製造方法は、前記酸処理で使用する酸が、硫酸としてある。

マスクブランク用ガラス基板の製造方法をこのような方法にすれば、ガラス基板表面に残留するガラス片や有機物を、ガラス基板の表面状態を維持したまま、効果的に除去することができる。

【0016】

また、本発明におけるマスクブランク用ガラス基板の製造方法は、前記酸処

理の後、酸処理が施された前記ガラス基板表面にアルカリ処理を施す方法としてある。

マスクブランク用ガラス基板の製造方法をこのような方法にすれば、アルカリ処理を行うことにより、ガラス基板表面に潜在化している傷などの欠陥を顕在化させることができる。これにより、研磨工程後の欠陥検査においてガラス基板表面に欠陥が存在していた場合、これを容易に検出することが可能になる。

【0017】

また、本発明におけるマスクブランク用ガラス基板の製造方法は、前記基準値が、 $0.25\mu\text{m}$ 以下としてある。

マスクブランク用ガラス基板の製造方法をこのような方法にすれば、平坦度の基準値を $0.25\mu\text{m}$ として局所加工を施すことにより、平坦度 $0.25\mu\text{m}$ 以下を要求するF2マスクブランク用ガラス基板が得られる。

また、平坦度の基準値を $0.05\mu\text{m}$ として局所加工を施すことにより、平坦度 $0.05\mu\text{m}$ 以下を要求するEUVマスクブランク用ガラス基板が得られる。

【0018】

また、上記目的を達成するため本発明におけるマスクブランクの製造方法は、上記マスクブランク用ガラス基板の製造方法によって得られたマスクブランク用ガラス基板上に、被転写パターンとなる薄膜を形成する方法としてある。

マスクブランクの製造方法をこのような方法にすれば、要求される平坦度を有し、表面欠陥のない高品質なF2マスクブランクやEUVマスクブランクが得られる。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。

[マスクブランク用ガラス基板の製造方法]

まず、本発明におけるマスクブランク用ガラス基板の製造方法について、図1及び図2を参照して説明する。

【0020】

図1は、マスクブランク用ガラス基板の製造工程を示すフローチャートである。

この図に示すように、本発明におけるマスクブランク用ガラス基板の製造工程は、表面が精密研磨されたガラス基板を準備する準備工程（P-1）と、ガラス基板表面の凹凸形状を測定する凹凸形状測定工程（P-2）と、局所加工によってガラス基板表面の平坦度を制御する平坦度制御工程（P-3）と、ガラス基板表面を酸処理する酸処理工程（P-4）と、ガラス基板表面を研磨する研磨工程（P-5）とを有する。

【0021】

<準備工程（P-1）>

準備工程（P-1）は、例えば、後述する研磨装置を用いて、片面又は両面が精密研磨されたガラス基板を準備する工程である。

ガラス基板は、マスクブランクとして用いられるものであれば、特に限定されない。例えば、石英ガラス、ソーダライムガラス、アルミノシリケートガラス、ボロシリケートガラス、無アルカリガラスなどが挙げられる。

F2マスクブランク用ガラス基板の場合は、露光光源の吸収を可及的に抑えるために、弗素をドープした石英ガラスなどが用いられる。

【0022】

EUVマスクブランク用ガラス基板の場合は、露光時の熱による被転写パターンの歪みを抑えるために、 $0 \pm 1.0 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲内、より好ましくは $0 \pm 0.3 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ の範囲内の低熱膨張係数を有するガラス材料が使用される。

また、EUV用マスクブランクは、ガラス基板上に多数の膜が形成されるため、膜応力による変形を抑制できる剛性の高いガラス材料が使用される。特に、65GPa以上の高いヤング率を有するガラス材料が好ましい。例えば、SiO₂-TiO₂系ガラス、石英ガラスなどのアモルファスガラスや、β-石英固溶体を析出した結晶化ガラスが用いられる。

【0023】

図2は、研磨装置の概略断面図である。

この図に示される研磨装置は、下定盤 10、上定盤 20、太陽歯車 30、内歯歯車 40、キャリア 50 及び研磨剤供給手段 60 からなる遊星歯車方式の研磨加工部を備えている。この研磨加工部は、キャリア 50 にセットされたガラス基板を、研磨パッド 11、21 が貼り付けられた上下の定盤 10、20 で挟み、定盤 10、20 間に研磨剤を供給しながら、キャリア 50 を自転及び公転させることにより、ガラス基板の両面を研磨するものである。以下、研磨加工部の構成について説明する。

【0024】

下定盤 10 は、円環状の水平な上面を有する円盤部材であり、その上面に研磨パッド 11 が貼り付けられている。下定盤 10 の下面は、垂直軸 A（研磨加工部の中心を通る垂直軸）を中心として回転可能な下部支持部材 12 に固定されている。下部支持部材 12 は、下定盤回転駆動部 13 と連係されており、その駆動によって、下定盤 10 及び下部支持部材 12 が回転動作される。

なお、下定盤 10 は、回転不能に固定されていてもよい。

【0025】

上定盤 20 は、円環状の水平な下面を有する円盤部材であり、下定盤 10 と対向する下面に研磨パッド 21 が貼り付けられている。上定盤 20 の上面は、垂直軸 A を中心として回転可能な上部支持部材 22 に固定されている。上部支持部材 22 は、上定盤回転駆動部 23 に連係されており、その駆動によって、上定盤 20 及び上部支持部材 22 が回転動作される。

また、上定盤 20 及び上部支持部材 22 は、垂直軸 A に沿って昇降自在に支持されるとともに、図示しない上定盤昇降駆動部の駆動によって昇降動作される。

なお、上定盤 20 は、回転不能に固定されていてもよい。

【0026】

太陽歯車 30 は、研磨加工部の中央位置に回転可能に設けられており、太陽歯車回転駆動部 31 の駆動に応じて、垂直軸 A を中心として回転動作される。ただし、内歯歯車 40 を回転動作させる場合は、太陽歯車 30 を回転不能に固定してもよい。

内歯歯車 40 は、内周側に歯列を有するリング状の歯車であり、太陽歯車 30

の外方に同心円状に配置されている。本実施形態の内歯歯車 40 は、回転不能に固定されているが、垂直軸 A を中心として回転可能とし、内歯歯車回転駆動部（図示せず）の駆動に応じて、回転動作するようにしてもよい。

【0027】

キャリア（遊星歯車）50 は、外周部に歯列を有する薄板状の円盤部材であり、ガラス基板を保持するためのワーク保持孔が一又は複数個形成されている。

なお、キャリア 50 は、キャリアに形成された孔に、被研磨加工物 W の保持具をゆるく挿入して使用するダブルキャリア方式のものであってもよい。

【0028】

研磨加工部には、通常、複数個のキャリア 50 が配置される。これらのキャリア 50 は、太陽歯車 30 及び内歯歯車 40 に噛み合い、太陽歯車 30 及び／又は内歯歯車 40 の回転に応じて、太陽歯車 30 の周囲を公転しつつ自転する。

また、上定盤 20 及び下定盤 10 の外径は、内歯歯車 40 の内径よりも小さくなっており、太陽歯車 30 と内歯歯車 40 との間に、かつ上定盤 20 と下定盤 10 とに挟まれるドーナツ状の領域が実際の研磨領域となる。

【0029】

研磨剤供給手段 60 は、研磨剤を貯溜する研磨剤貯留部 61 と、研磨剤貯留部 61 に貯溜された研磨剤を、上定盤 20 と下定盤 10 との間の研磨領域に供給する複数のチューブ 62 とを備えて構成されている。

研磨剤貯留部 61 は、水平面上に環状の研磨剤貯溜路を形成しており、複数の支柱部材 63 を介して、上部支持部材 22 の上方位置に設けられている。

【0030】

上部支持部材 22、上定盤 20 及び研磨パッド 21 には、互に連通する貫通孔 22a、20a、21a が複数形成されており、ここに各チューブ 62 の下端部が接続される。これにより、研磨剤貯留部 61 に貯溜された研磨剤が、チューブ 62 及び貫通孔 22a、20a、21a を介して、上定盤 20 と下定盤 10 との間の研磨領域に供給される。

【0031】

研磨剤としては、微細な研磨粒子を液体中に分散させたものが用いられる。研

磨粒子は、例えば、炭化珪素、酸化アルミニウム、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、酸化マンガン、コロイダルシリカなどであり、ガラス基板の材質、加工表面粗さなどに応じて適宜選択される。これらの研磨粒子は、水、酸性溶液、アルカリ性溶液などの液体中に分散されて研磨剤となる。

【0032】

準備工程（P-1）は、少なくとも、ガラス基板の両面を粗研磨する粗研磨工程と、粗研磨されたガラス基板の両面を精密研磨する精密研磨工程とを有し、段階的な研磨を行う。

例えば、粗研磨工程では、比較的研磨砥粒の大きい酸化セリウムを分散させた研磨剤が使用され、精密研磨工程では、比較的研磨砥粒の小さいコロイダルシリカを分散させた研磨剤が使用される。

【0033】

<凹凸形状測定工程（P-2）>

凹凸形状測定工程（P-2）は、前工程（P-1）で準備されたガラス基板表面の凹凸形状（平坦度）を測定する工程である。

凹凸形状の測定は、測定精度の点から光学干渉式の平坦度測定装置で行うことが好ましい。この平坦度測定装置は、コヒーレントな光をガラス基板表面に当てて反射させ、ガラス基板表面の高さの差を反射光の位相のずれとして観測するものである。

なお、本発明における平坦度は、例えば、ガラス基板表面の測定面から最小自乗法で算出される仮想絶対平面（焦平面）に対する測定面の最大値と最小値の差をいう。

【0034】

凹凸形状の測定結果は、コンピュータなどの記録媒体に保存される。その後、予め設定された所定の基準値（所望の平坦度）と比較され、その差分がコンピュータなどの演算手段によって計算される。この差分は、ガラス基板表面の所定領域毎に計算されるものであり、所定領域は、局所加工における加工領域と一致するように設定される。これにより、各測定領域における上記の差分が、局所加工における各加工領域の必要除去量となる。

なお、上記の演算処理は、凹凸形状測定工程（P-2）、平坦度制御工程（P-3）のいずれで行ってもよい。

【0035】

<平坦度制御工程（P-3）>

平坦度制御工程（P-3）は、凹凸形状測定工程（P-2）で得られた測定結果にもとづいて、ガラス基板表面に存在する凸部位の凸度を特定するとともに、この凸度に応じた加工条件で凸部位に局所加工を施すことにより、ガラス基板表面の平坦度を所定の基準値以下に制御する工程である。

【0036】

局所加工は、ガラス基板表面における所定領域毎に設定された加工条件にしたがって行われる。この加工条件は、上述のように、平坦度測定装置によって測定されたガラス基板表面の凹凸形状と、予め設定される平坦度基準値との差分（局所加工の必要除去量）にもとづいて設定される。

加工条件のパラメータは、加工装置によって異なるが、凸部位の凸度が大きいほど除去量が多くなるように設定する。例えば、局所加工の加工方式が、イオンビームやプラズマエッチングである場合、凸部位の凸度が大きいほど、イオンビームの移動速度やプラズマ発生筐体の移動速度が遅くなるように制御される。また、イオンビームの強度やプラズマ強度を制御してもよい。

【0037】

平坦度制御工程（P-3）で用いられる局所加工方法としては、上記イオンビームやプラズマエッチングのほか、MRF（Magnetorheological Finishing）、CMP（Chemical-Mechanical Polishing）などが挙げられる。

MRFは、磁性流体中に含有させた研磨砥粒を、被加工物（ガラス基板）に高速で接触させるとともに、接触部分の滞留時間をコントロールすることにより、局所的に研磨を行う局所加工方法である。

【0038】

CMPは、小径研磨パッド及び研磨剤（コロイダルシリカなどの研磨砥粒を含有）を用い、小径研磨パッドと被加工物（ガラス基板）との接触部分の滞留時間

をコントロールすることにより、主に被加工物表面の凸部分を研磨加工する局所加工方法である。

これらの局所加工方法のなかでも、特に、イオンビーム、プラズマエッチング、CMPによる局所加工では、局所加工後、ガラス基板表面に面荒れや加工変質層が生じるため、後述の酸処理が特に有効となる。

【 0 0 3 9 】

以下、平坦度制御工程（P-3）において特に好適なプラズマエッチング及びイオンビームによる局所加工について説明する。

プラズマエッチングによる局所加工方法は、除去すべき表面部位の上方にプラズマ発生筐体を位置させ、エッチングガスを流すことにより、除去部位をエッチングする局所加工方法である。すなわち、エッチングガスを流すと、プラズマ中で発生した中性ラジカル種がガラス基板表面に等方的に衝突し、この部分がエッチングされる。一方、プラズマ発生筐体が位置していない部分には、プラズマが生じていないので、エッチングガスが当たってもエッチングされることは無い。

【 0 0 4 0 】

プラズマ発生筐体をガラス基板上で動かす際、ガラス基板表面の必要除去量に応じて、プラズマ発生筐体の移動速度やプラズマ強度を制御することにより、除去量が調整される。

プラズマ発生筐体は、電極対でガラス基板を挟む構造とし、高周波によって基板と電極の間にプラズマを発生させ、ここにエッチングガスを通すことでラジカル種を発生させる方式や、エッチングガスを導波管に通し、マイクロ波の発振によりプラズマを生じさせ、発生したラジカル種の流れをガラス基板表面に当てる方式などがある。

【 0 0 4 1 】

また、エッチングガスは、ガラス基板の材質に応じて適宜選択される。例えば、ハロゲン化合物のガス、又はハロゲン化合物を含む混合ガスなどが使用される。具体的には、四弗化メタン、三弗化メタン、六弗化エタン、八弗化プロパン、十弗化ブタン、弗化水素、六弗化硫黄、三弗化窒素、四塩化炭素、四弗化珪素、三弗化塩化メタン、三塩化硼素などが挙げられる。

【 0 0 4 2 】

イオンビーム（ガスクラスタールイオンビーム照射）による局所加工方法は、常温及び常圧で気体状の物質、例えば、酸化物、窒化物、炭化物、希ガス物質、又はこれらの混合気体（上記の物質を適度な割合で混合した混合気体状の物質）などを用い、これら物質のガスクラスタールを形成し、これに電子照射してイオン化したガスクラスタールイオンビームを、必要に応じて照射領域を制御しながら、固体表面（ガラス基板表面）に照射する局所加工方法である。

【 0 0 4 3 】

クラスタールは、通常、数百個の原子又は分子集団によって構成されており、たとえ加速電圧が 1 0 k V でも、それぞれの原子又は分子は、数十 e V 以下の超低速イオンビームとして照射されるため、きわめて低損傷でガラス基板表面を処理することができる。

このガスクラスタールイオンビームをガラス基板表面に照射すると、クラスタールイオンを構成する分子又は原子や、ガラス基板表面の原子が多段階に衝突し、横方向の運動成分を持った反射分子又は原子を生じさせる。これにより、ガラス基板表面の凸部位に選択的なスパッタリングが生じ、ガラス基板表面の平坦化を行うことが可能になる。また、この平坦化現象は、ガラス基板表面に集中的に与えられるエネルギーにより、結合力の弱い表面や粒に存在する原子を優先的にスパッタリングする効果からも得られる。

【 0 0 4 4 】

なお、ガスクラスタールそのものの生成については、既に公知のように、加圧状態の気体を、膨張型ノズルを介して、真空装置内に噴出させることで生成可能である。このようにして生成したガスクラスタールは、電子を照射してイオン化することができる。

ここで、気体状の物質としては、例えば、 CO_2 、 CO 、 N_2O 、 NO_x 、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ などの酸化物、 O_2 、 N_2 や、 Ar 、 He などの希ガスが挙げられる。

【 0 0 4 5 】

マスクブランクス用ガラス基板に要求される平坦度は、マスクブランクスにおいて使用される露光光源の波長に応じて決められており、この要求平坦度に応じ

て、平坦度制御工程（P-3）における平坦度制御の基準値が決定される。

例えば、F2マスクブランクス用ガラス基板の場合は、平坦度制御の基準値を $0.25\ \mu\text{m}$ 以下とし、EUVマスクブランクス用ガラス基板の場合は、平坦度制御の基準値を $0.05\ \mu\text{m}$ 以下として局所加工が行われる。

【0046】

<酸処理工程（P-4）>

酸処理工程（P-4）は、平坦度制御工程（P-3）で局所加工が施されたガラス基板表面に酸処理を施す工程である。

酸処理で使用する酸は、ガラス基板表面に残留したガラス基板の加工片、反応生成物及び加工変質層を、ガラス基板表面の平坦度を維持しつつ、表面粗さを悪化させないで除去することができるものであればよい。例えば、塩酸、硝酸、過塩素酸、硫酸、フッ酸、ケイフッ酸、リン酸、又は、これらの混合酸を使用することができる。

【0047】

使用する酸の種類、酸の濃度、酸処理温度及び酸処理時間は、加工片、反応生成物及び加工変質層を確実に除去でき、かつ、ガラス基板表面の平坦度や表面粗さをなるべく悪化させないように設定される。

酸処理の方法としては、特に限定されず、浸漬法、スプレー法などが挙げられる。除去効率の点から超音波を印加した浸漬法で酸処理する方法が好ましい。

【0048】

酸処理で使用する酸をケイフッ酸及び／又はフッ酸とした場合は、ガラス基板表面に残留する加工変質層や反応生成物を効果的に除去することができる。ケイフッ酸やフッ酸を単独で使用するほか、ケイフッ酸とフッ酸の混合酸を使用してもよい。

酸処理する際の条件は、なるべくガラス基板にダメージを与えず（表面粗さが増加せず）、加工変質層や反応性生物を選択的に除去できる条件とする。ガラス基板の種類によって異なるが、酸処理に用いる酸溶液の酸濃度は、ケイフッ酸が $0.05\sim 10\ \text{vol}\%$ 、フッ酸が $0.05\sim 10\ \text{vol}\%$ であることが好ましい。また、処理温度は、 $20\sim 80\ ^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0049】

酸処理で使用する酸を硫酸とした場合は、ガラス基板表面に残留するガラス片や有機物を、ガラス基板の表面状態（表面粗さや平坦度）を維持したまま、効果的に除去することができる。

ガラス基板の種類によって異なるが、濃硫酸（98%以上）の場合、硫酸処理に用いる硫酸溶液の硫酸濃度は、0.1～10vol%が好ましい。また、処理温度は、20～80℃が好ましい。

【0050】

なお、上記の酸処理後、酸処理が施されたガラス基板表面にアルカリ処理を施してもよい。この場合には、アルカリ処理を行うことにより、ガラス基板表面に潜在化している傷などの欠陥を顕在化させることができるため、研磨工程後の欠陥検査において、ガラス基板表面に欠陥が存在していた場合、これを容易に検出することが可能になる。

【0051】

アルカリ処理濃度は、0.5～10vol%、処理温度は、20～80℃が好ましい。

アルカリ処理の方法としては、特に限定されず、浸漬法、スプレー法などが挙げられる。処理効率の点から超音波を印加した浸漬法でアルカリ処理する方法が好ましい。

【0052】

<研磨工程（P-5）>

研磨工程（P-5）は、局所加工によってガラス基板表面に生じた面荒れの改善や加工変質層の除去を目的として、ガラス基板表面を研磨する工程である。

したがって、局所加工で作り上げた平坦度を維持しつつ、表面粗さが改善される研磨方法で行うことが好ましい。例えば、ガラス基板表面と研磨用工具面が直接接触することなく、両者の間に介在する加工液の作用で研磨を行う非接触研磨が好ましい。非接触研磨としては、例えば、フロートポリッシング法、EEM（Elastic Emission Machining）法などが挙げられる。

。

【0053】

また、非接触研磨以外に、研磨パッドなどの研磨用工具面がガラス基板表面と直接接触する研磨方法（例えば片面研磨）を採用してもよい。ただし、この場合は、研磨用工具面とガラス基板表面とが直接接触することにより、局所加工で作った平坦度が悪化する可能性があるため、研磨時間を短くすることが好ましい。

【0054】

この研磨工程（P-5）で使用する研磨剤は、表面粗さの低減を目的とするため、平均粒径の小さいものが好ましい。例えば、平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 以下のものを使用する。具体的には、シリカ、コロイダルシリカ、酸化セリウム、酸化ジルコニウムなどが挙げられる。

【0055】

[マスクブランクスの製造方法]

つぎに、本発明にかかるマスクブランクスの製造方法の一実施形態について説明する。

このマスクブランクスの製造方法は、上述のマスクブランク用ガラス基板の製造方法によって得られたガラス基板を準備する工程と、このガラス基板上に、被転写パターンとなる薄膜を形成する工程とを有する。

マスクブランクは、透過型マスクブランクと反射型マスクブランクとに分類される。いずれのマスクブランクでも、ガラス基板上に、被転写パターンとなる薄膜が形成される。薄膜上にはレジスト膜が形成されてもよい。

【0056】

透過型マスクブランクに形成される薄膜は、被転写体に転写するとき 사용되는露光光（露光光源から発せられる光）に対し、光学的変化をもたらす薄膜であり、例えば、露光光を遮断する遮光膜や、露光光の位相差を変化させる位相シフト膜などを指す。

遮光膜としては、一般に、Cr膜、Crに酸素、窒素、炭素、弗素を選択的に含むCr合金膜、これらの積層膜、MoSi膜、MoSiに酸素、窒素、炭素を選択的に含むMoSi合金膜、これらの積層膜などが挙げられる。

【0057】

位相シフト膜としては、位相シフト機能のみを有するSiO₂膜のほかに、位相シフト機能及び遮光機能を有する金属シリサイド酸化物膜、金属シリサイド窒化物膜、金属シリサイド酸化窒化物膜、金属シリサイド酸化炭化物膜、金属シリサイド酸化窒化炭化物膜（金属：Mo、Ti、W、Taなどの遷移金属）、CrO膜、CrF膜、SiON膜などのハーフトーン膜が挙げられる。

【0058】

また、反射型マスクブランクスは、ガラス基板上に、反射多層膜（多層反射膜）と、被転写パターンとなる光吸収体膜（吸収体層）とを含む積層膜が形成される。

光反射多層膜としては、Ru/Si周期多層膜、Mo/Be周期多層膜、Mo化合物/Si化合物周期多層膜、Si/Nb周期多層膜、Si/Mo/Ru周期多層膜、Si/Mo/Ru/Mo周期多層膜、Si/Ru/Mo/Ru周期多層膜などの材料が使用される。

光吸収体膜としては、TaやTa合金（例えば、TaとBを含む材料、TaとBとNを含む材料）、CrやCr合金（例えば、Crに窒素、酸素、炭素、弗素の少なくとも1つの元素が添加された材料）が使用される。

【0059】

透過型マスクブランクスは、露光光源として、g線（波長：436nm）、i線（波長：365nm）、KrF（波長：246nm）、ArF（波長：193nm）、F₂（波長：157nm）が使用され、反射型マスクブランクスは、露光光源として、EUV（例えば、波長：13nm）が使用される。

なお、上述の薄膜は、例えば、DCスパッタ、RFスパッタ、イオンビームスパッタなどのスパッタリング法で形成することができる。

【0060】

[実施例及び比較例]

以下、EUVマスクブランクス用ガラス基板（以下、ガラス基板と称す。）の製造方法、及びEUV反射型マスクブランクス製造方法を例として本発明の実施例を説明するが、本発明が以下の実施例に限定されないことは言うまでもない。

。

【0061】

<実施例1：局所プラズマエッチング＋硫酸処理>

上述の研磨装置を用い、酸化セリウム砥粒やコロイダルシリカ砥粒により段階的に研磨されたガラス基板（大きさが152.4mm×152.4mm、厚さが6.35mm）を準備した。

【0062】

このガラス基板の表面形状（平坦度）を光学干渉式の平坦度測定機で測定した。ガラス基板の平坦度は、0.2μm（凸形状）で、表面粗さは自乗平均平方根粗さR_q（＝RMS）で0.15nmであった。

ガラス基板表面の形状測定結果をコンピュータに保存するとともに、EUVマスクブランクス用ガラス基板に必要な平坦度の基準値0.05μm（凸形状）と比較し、その差分（必要除去量）をコンピュータで計算した。

【0063】

つぎに、ガラス基板面内の所定領域（5mm□）毎に、必要除去量に応じた局所プラズマエッチングの加工条件を設定した。設定した加工条件に従い、ガラス基板の平坦度が基準値（平坦度0.05μm）以下となるように、局所プラズマエッチングで形状を調整した。

局所プラズマエッチングのエッチングガスは、四弗化メタン、プラズマ発生筐体は、円筒型電極を有する高周波式のものとした。

【0064】

局所プラズマエッチングによる形状調整を行った後、ガラス基板表面の平坦度を測定したところ、0.05μmと良好であった。また、ガラス基板表面の表面粗さはR_qで約1nmとなり、プラズマエッチング処理により表面が荒れた状態となった。

【0065】

さらに、TEM（透過型電子顕微鏡）観察により、形状調整後におけるガラス基板表面の加工変質層を調べたところ、ガラス基板の表層にプラズマエッチングによる加工変質層が形成されていることがわかった。

また、ガラス基板表面をSEM（全反射蛍光X線表面分析）により表面観察したところ、プラズマエッチング処理によって発生したと思われる加工片や、プラズマエッチングで使用したガスの残留物が付着していることが確認できた。

【0066】

そこで、ガラス基板の表面状態（表面粗さや平坦度）を維持しながら、ガラス基板表面に残留する加工片や、プラズマエッチングで使用したガスの残留物を除去するために、以下の条件で硫酸処理を行った。

硫酸処理の条件：濃硫酸（98%）、濃度0.5vol%、温度40℃、処理時間5～20min

硫酸処理の方法：硫酸溶液中にガラス基板を浸漬して、超音波を印加

【0067】

硫酸処理の後、ガラス基板表面の平坦度及び表面粗さを測定したところ、硫酸処理前の表面状態とほとんど変化がなかった。

つぎに、ガラス基板表面の表面粗さの低減と、加工変質層の除去を目的として、フロートポリシング法による非接触研磨を行った。フロートポリシングにおける研磨条件は以下の通りとした。

【0068】

加工液：純水＋微細粉末粒子（濃度：2wt%）

微細粉末粒子：シリカ（SiO₂）、平均粒径：約70nm

回転台回転数：5～200rpm

ワークホルダ回転数：10～300rpm

研磨時間：5～30min

【0069】

その後、ガラス基板を超純水で洗浄し、EUVマスクブランクス用ガラス基板を得た。

得られたガラス基板の平坦度、表面粗さを測定したところ、平坦度は0.05μmと変化は無く良好で、表面粗さはRqで0.09nmであり、ガラス基板表面の荒れの状態を改善することができた。

【0070】

また、ガラス基板表面の表面欠陥を、特開平 11-242001 公報に記載の欠陥検査装置により検査した。この検査装置は、基板の面取り面からレーザ光を導入し、これを全反射によって基板内に閉じこめ、欠陥により散乱されて基板から漏れ出た光を検出することによって欠陥を検査する方法である。この検査の結果、 $0.05\mu\text{m}$ を超える大きさの傷は発見されなかった。

また、TEM 観察により、ガラス基板表面の加工変質層を確認したところ、無くなっていることが確認できた。

以上により、EUV マスクブランクス用ガラス基板の要求を満足するガラス基板が得られた。

【0071】

<実施例 2：局所プラズマエッチング+ケイフッ酸処理>

硫酸処理の代わりにケイフッ酸処理を施し、フロートポリッシングによる非接触研磨の代わりに片面研磨を行った以外は、実施例 1 と同様の条件でガラス基板を作製した。ケイフッ酸処理は以下の条件で行った。

酸処理の条件：ケイフッ酸（40%）、濃度 0.3 vol %、温度 50℃、処理時間 1～5 min

酸処理の方法：ケイフッ酸溶液中にガラス基板を浸漬して、超音波を印加

【0072】

ケイフッ酸処理後、ガラス基板表面の平坦度及び表面粗さを測定したところ、平坦度は変化していなかったが、表面粗さは、 R_q で 0.17nm と若干荒れた状態となった。また、TEM 観察により確認したところ、加工変質層は認められなかった。

【0073】

つぎに、ガラス基板表面の表面粗さの低減を目的として、片面研磨を行った。片面研磨における研磨条件は以下の通りとした。

加工液：アルカリ水溶液（NaOH）+ 微細粉末粒子（濃度：2 wt %）、pH：11

微細粉末粒子：コロイダルシリカ、平均粒径約 70nm

研磨定盤回転数：1～50 rpm

ポリッシングプレート回転数：1～50 rpm

加工圧力：0.1～10 kPa

研磨時間：1～10 min

【0074】

その後、ガラス基板を超純水で洗浄し、EUVマスクブランクス用ガラス基板を得た。

得られたガラス基板の平坦度、表面粗さを測定したところ、平坦度は0.05 μm と変化は無く良好で、表面粗さは R_q で0.15 nmであり、ガラス基板の表面荒れを改善することができた。

【0075】

また、ガラス基板表面の表面欠陥を、特開平11-242001号公報の欠陥検査装置により検査したところ、0.05 μm を超える大きさの傷は発見されなかった。

以上により、EUVマスクブランクス用ガラス基板の要求を満足するガラス基板が得られた。

【0076】

<実施例3：実施例1＋アルカリ処理、実施例4：実施例2＋アルカリ処理>

実施例1において硫酸処理後（非接触研磨前）に、実施例2においてケイフッ酸処理後（片面研磨前）に、アルカリ処理を行った以外は、実施例1、2と同様の条件でガラス基板を作製した。アルカリ処理は、以下の条件で行った。

アルカリ処理の条件：アルカリ水溶液（NaOH）、濃度2 wt %、温度50℃、処理時間10～30 min

アルカリ処理の方法：アルカリ水溶液中にガラス基板を浸漬して、超音波を印加

【0077】

得られたガラス基板の平坦度、表面粗さを測定したところ、平坦度は0.05 μm と変化は無く良好で、表面粗さは R_q で0.15 nmであり、ガラス基板の表面荒れを改善することができた。

また、アルカリ処理することにより、ガラス基板表層や内部に潜在的に存在し

ている欠陥は拡大されるが、ガラス基板表面の表面欠陥を、特開平 1 1 - 2 4 2 0 0 1 号公報の欠陥検査装置により検査したところ、 $0.05\mu\text{m}$ を超える大きさの傷は発見されなかった。

以上により、EUVマスクブランクス用ガラス基板の要求を満足するガラス基板が得られた。

【0078】

<比較例：酸処理なし>

実施例 2 におけるケイフッ酸処理を行わなかったこと以外は、実施例 2 と同様の条件でガラス基板を作製した。

ただし、加工変質層を除去し、かつ、表面粗さを低減するために、片面研磨の条件は以下の条件とした。

【0079】

加工液：アルカリ水溶液 (NaOH) + 微細粉末粒子 (濃度：2 wt %)、pH：11

微細粉末粒子：コロイダルシリカ、平均粒径：約 70nm

研磨定盤回転数：1 ~ 50rpm

ポリッシングプレート回転数：1 ~ 50rpm

加工圧力： $0.2 \sim 20\text{kPa}$

研磨時間：2 ~ 20min

【0080】

得られたガラス基板の平坦度、表面粗さを測定したところ、表面粗さは、 R_q で 0.15nm と悪化し、平坦度は $0.25\mu\text{m}$ と、片面研磨前の状態、さらには局所プラズマエッチングによる平坦度調整の前よりも悪化してしまった。

また、ガラス基板表面の表面欠陥を、上述の欠陥検査装置により検査したところ、 $0.05\mu\text{m}$ を超える大きさの傷が多数発見された。これは、局所プラズマエッチングなどにより発生した加工片などの異物が、片面研磨加工中にガラス基板表面に傷を与えたものと考えられる。

以上により、比較例では、EUVマスクブランクス用ガラス基板の要求を満足するガラス基板が得られなかった。

【0081】

＜EUV反射型マスクブランクス及びEUV反射型マスクの作製＞

図3は、EUV反射型マスクブランクス及びEUV反射型マスクを示す断面図である。

上述の実施例1～4及び比較例によって得られたガラス基板101上に、DCマグネトロンスパッタリング法により、Si膜（膜厚：4.2nm）とMo膜（膜厚：2.8nm）を一周期として、40周期積層した後、Si膜（膜厚：11nm）形成して多層反射膜102を形成した。つぎに、同様のDCマグネトロンスパッタリング法により、多層反射膜102上にバッファ層103として窒化クロム（CrN）膜（膜厚：30nm）、吸収体層104としてTaBN膜（膜厚：60nm）を形成してEUV反射型マスクブランクス100を得た。

【0082】

得られたEUV反射型マスクブランクス100を表面欠陥検査（光を照射し、透過光と反射光の信号強度で検出する検査機）でパーティクルやピンホールなどの表面欠陥を検査したところ、実施例1～4によって得られたガラス基板101で作製したEUV反射型マスクブランクス100には表面欠陥はなかったが、比較例によって得られたガラス基板101で作製したEUV反射型マスクブランクス100には、ガラス基板101が原因の膜下欠陥と思われる表面欠陥が確認された。

【0083】

つぎに、このEUV反射型マスクブランクス100を用いて、デザインルールが0.07 μ mの16Gbit-DRAM用のパターンを有するEUV反射型マスク100aを作製した。

まず、EUV反射型マスクブランクス100上に電子線照射用レジストを塗布し、電子線により描画して現像を行い、レジストパターンを形成した。

【0084】

このレジストパターンをマスクとし、吸収体層104を塩素でドライエッチングし、EUV反射型マスクブランクス100上に吸収体層パターン104aを形成した。

さらに、吸収体層パターン 104a 上に残ったレジストパターンを熱硫酸で除去した。その後、バッファ層 103 を塩素と酸素の混合ガスにより、吸収体層パターン 104a に従ってドライエッチングし、パターン状のバッファ層 103a として EUV 反射型マスク 100a を得た。

【0085】

つぎに、上記 EUV 反射型マスク 100a を用いて、レジスト付き半導体基板 110 に EUV 光によってパターンを転写する方法を説明する。

図 4 は、反射型マスクによるパターン転写方法を示す説明図である。

この図に示すパターン転写装置 120 は、レーザープラズマ X 線源 121、EUV 反射型マスク 100a、縮小光学系 122 などから構成される。縮小光学系 122 は、X 線反射ミラーを用いて構成され、EUV 反射型マスク 100a で反射されたパターンは $1/4$ 程度に縮小される。なお、露光波長として $13 \sim 14$ nm の波長帯を使用するので、光路が真空中になるように予め設定した。

【0086】

このような状態で、レーザープラズマ X 線源 121 から得られた EUV 光を EUV 反射型マスク 100a に入射し、ここで反射された光を、縮小光学系 122 を介して、レジスト付き半導体基板 110 上に転写した。

つまり、EUV 反射型マスク 100a に入射した光は、吸収体層パターン 104a のある部分では、吸収体層 104 に吸収されて反射されず、一方、吸収体層 104 のパターンのない部分に入射した光は、多層反射膜 102 により反射される。このようにして、EUV 反射型マスク 100a からの反射光で形成されるパターンが、縮小光学系 122 を介して、半導体基板 110 上のレジスト層に転写される。

【0087】

実施例 1～4 及び比較例で得たガラス基板 101 からなる EUV 反射型マスク 100a を使用し、上記のパターン転写方法によって半導体基板 110 にパターン転写を行ったところ、実施例 1～4 に係る EUV 反射型マスク 100a の精度は $0.07 \mu\text{m}$ デザインルールの要求精度である 16 nm 以下であることが確認できた。一方、比較例に係る EUV 反射型マスク 100a の精度は、 $0.07 \mu\text{m}$

mデザインルールの要求精度である16nm以下を満足することができなかった。

【0088】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば、局所加工が施されたガラス基板表面を、局所加工による面荒れの改善や加工変質層の除去を目的として研磨するにあたり、この研磨工程の前に、ガラス基板表面の平坦度を維持しつつ、ガラス基板の加工片や反応生成物を除去することにより、研磨工程における表面欠陥の発生を防止するとともに、表面粗さを低減させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

マスクブランク用ガラス基板の製造工程を示すフローチャートである。

【図2】

研磨装置の概略断面図である。

【図3】

EUV反射型マスクブランク及びEUV反射型マスクを示す断面図である。

【図4】

反射型マスクによるパターン転写方法を示す説明図である。

【符号の説明】

100 EUV反射型マスクブランク

100a EUV反射型マスク

101 ガラス基板

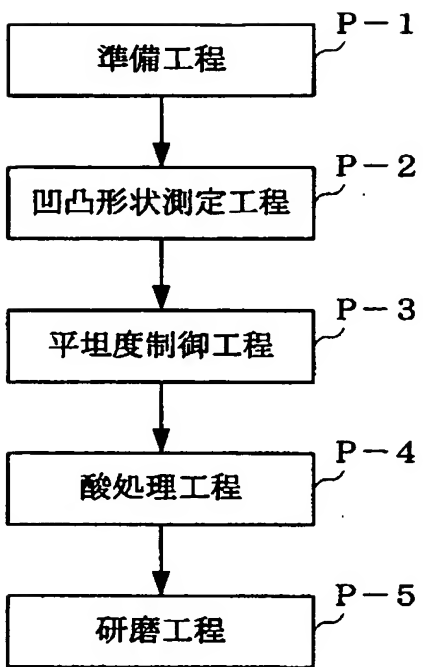
102 多層反射膜

103 バッファ層

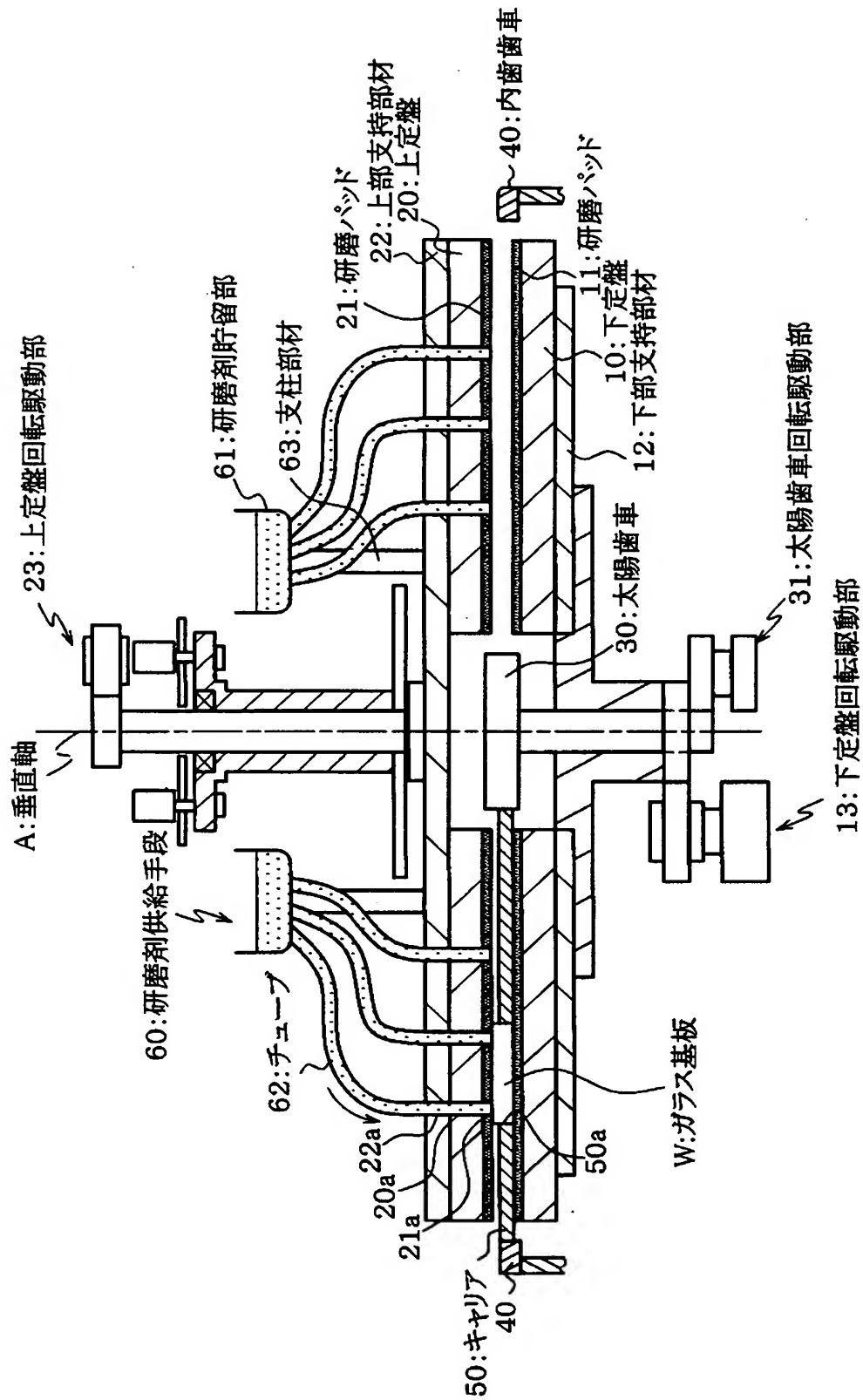
104 吸収体層

【書類名】 図面

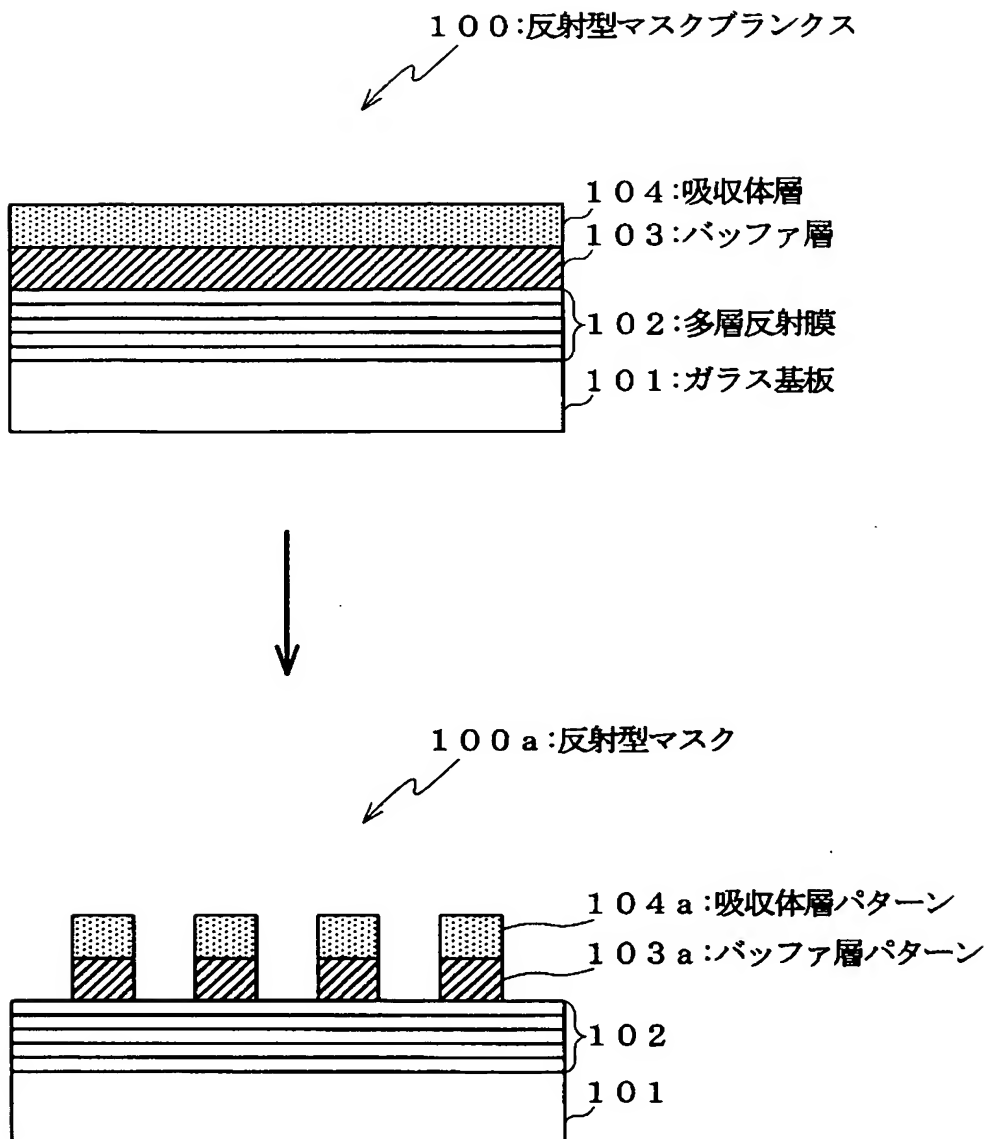
【図 1】



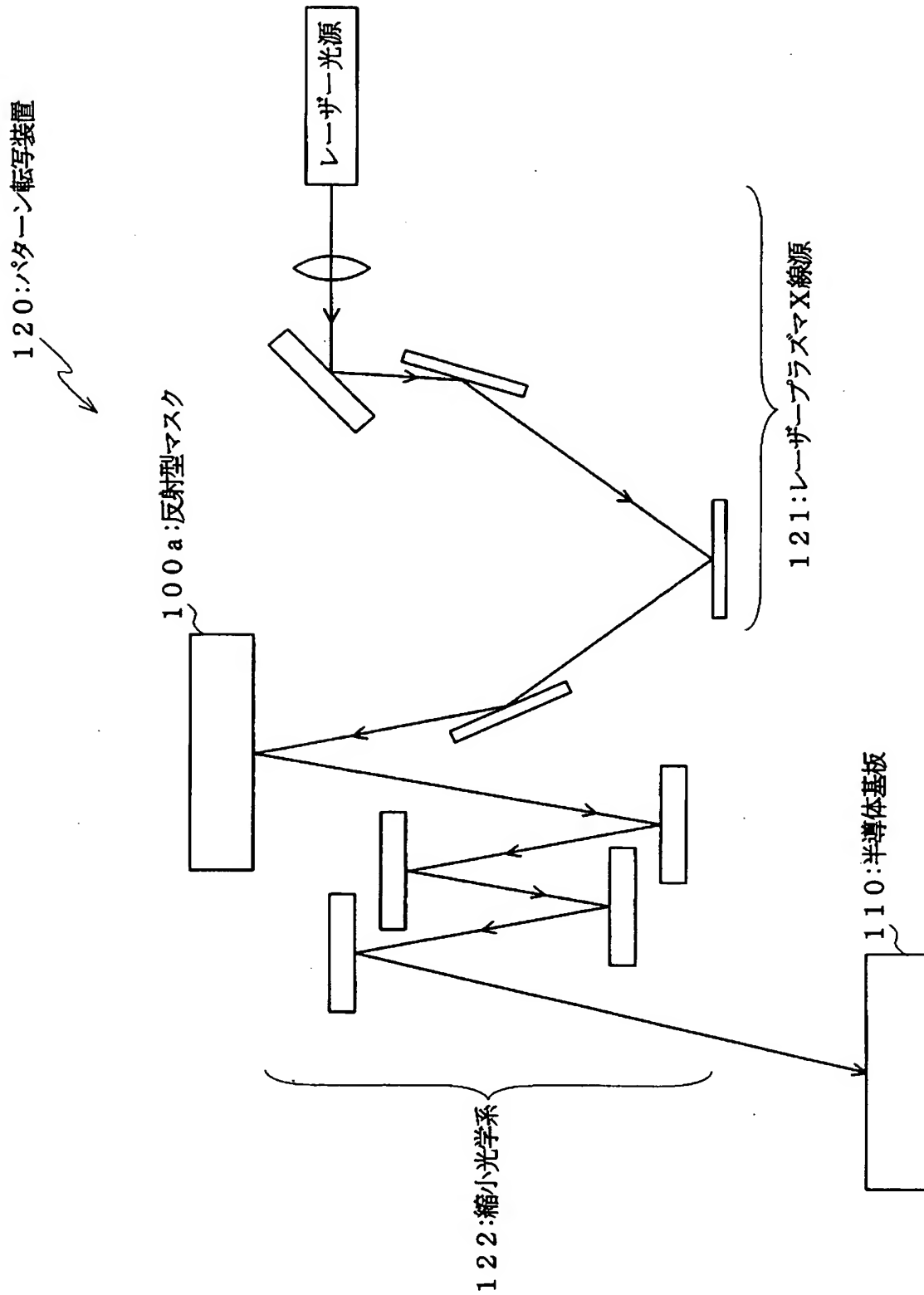
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 局所加工が施されたガラス基板表面を研磨するにあたり、研磨工程における表面欠陥の発生や表面粗さの悪化を防止する。

【解決手段】 ガラス基板表面の凹凸形状を測定する凹凸形状測定工程と、凹凸形状測定工程で得られた測定結果にもとづいて、ガラス基板表面に存在する凸部位の凸度を特定するとともに、この凸度に応じた加工条件で凸部位に局所加工を施すことにより、ガラス基板表面の平坦度を所定の基準値以下に制御する平坦度制御工程と、平坦度制御工程の後、局所加工が施されたガラス基板表面を研磨する研磨工程とを有するマスクブランク用ガラス基板の製造方法において、平坦度制御工程の後で、かつ、研磨工程の前に、局所加工が施されたガラス基板表面に酸処理を施す。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 0 8 7 7 9 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 3 2 6 3]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 2 月 1 0 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号

氏 名

H O Y A 株式会社